

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/08011

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 27 AUG 2004  
WIPO PCT

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

103 34 262.1

**Anmeldetag:**

25. Juli 2003

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft,  
67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**

Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen  
Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten  
anionischen Monomeren, Verfahren zu ihrer  
Herstellung und ihre Verwendung

**IPC:**

C 08 F, C 08 J, D 21 H

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. Juni 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Werner*

Werner

Best Available Copy

## Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch un-  
gesättigten anionischen Monomeren erhältlich durch radikalische Polymerisation  
der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisa-  
tors, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart min-  
destens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen

(a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethy-  
lenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen  
endgruppenverschlossene Polyethylenglykole,  
Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten oder Alkylpolyalky-  
lenglykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,  
Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000, ein- oder  
beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlos-  
sene Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000,

und

(b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid  
in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit  
Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze  
und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifi-  
zierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter  
Kartoffelstärke und Maltodextrin

als Stabilisator durchführt.

2. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man  
als wasserlösliche Polymere der Gruppe (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat  
auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Ami-  
nogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole und/oder Copolymeri-  
sate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure einsetzt.

3. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass  
man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) hydrolysierte Copolymerisate  
aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgrup-  
pen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoni-  
umbasen neutralisierten Salze und/oder Maltodextrin einsetzt.

Mue

## 2

4. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze einsetzt.
- 5
5. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere
- 10
- (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat auf Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts  $M_N$  von 1000 bis 100 000
- und
- 15
- (b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze einsetzt.
- 20
6. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere
- (a) Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten oder Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure
- 25
- und
- (b) mindestens ein hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze einsetzt.
- 30
7. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere
- 35
- (a) Polypropylenglykole mit Molekulargewichten  $M_N$  von 1000 bis 50 000 und/oder mit  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppen ein- oder beidseitig endgruppenverschlossenen Polypropylenglykolen eines Molekulargewichts  $M_N$  von 1000 bis 50 000
- 40

und

(b) Maltodextrin einsetzt.

- 5 8. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als anionische Monomere monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamido-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzt.
- 10 9. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation der anionischen Monomeren in Gegenwart von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren durchführt.
- 15 10. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation der anionischen Monomeren in Gegenwart mindestens eines Monomeren aus der Gruppe Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureestern von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, Methacrylsäureestern von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 2 C-Atomen, Vinylacetat, Vinylpropionat, Dialkylaminoethyl(meth)acrylaten, Dialkylaminopropyl(meth)acrylaten, Dialkyldimethylammoniumchlorid, Vinylimidazol und quaterniertem Vinylimidazol durchführt.
- 20 11. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der radikalischen Polymerisation Acrylsäure in Abwesenheit von anderen Monomeren einsetzt.
- 25 12. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Vernetzers durchgeführt wird.
- 30 13. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vernetzer Triallylamin, Pentaerythrittriallether, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte zweiwertige Alkohole mit 2 bis 4 C-Atomen, ethoxylierte Trimethylolpropantri-acrylate, ethoxylierte Trimethylolpropantrimethacrylate, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacylat und/oder Triallylmethylammoniumchlorid einsetzt.
- 35 14. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart
- 40

mindestens eines Stabilisators, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen

- 5 (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten oder Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000, ein- oder  
10 beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000,
- und
- 15 (b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder Maltodextrin
- 20 als Stabilisator bei pH-Werten in dem Bereich von 1 bis 13 durchführt.
15. Verwendung der wässrigen Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 13 als Verdickungsmittel für wässrige Systeme.
- 25 16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die wässrigen Dispersionen als Zusatz zu Papierstreichmassen, als Verdickungsmittel für Pigmentdruckpasten und für wässrige Farben, als Verdickungsmittel für Kosmetikformulierungen und für die Oberflächenbehandlung von Leder einsetzt.

**Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

**Beschreibung**

5

Die Erfindung betrifft wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Verdickungsmittel für wässrige Systeme.

10

Aus der US-A-4 380 600 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren bekannt, wobei man wasserlösliche Monomere, die wasserlösliche Polymere bilden, in einer wässrigen Lösung mindestens eines anderen Polymeren wie Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon oder Stärke, in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert. Die wässrige Lösung des anderen Polymeren, die bei der Polymerisation vorgelegt wird, enthält 3 bis 150 Gewichtsteile des wasserlöslichen Polymeren. Die Menge der bei der Polymerisation eingesetzten wasserlöslichen Monomeren wie Acrylsäure, Natriumacrylat oder Acrylamid, beträgt 10 bis 150 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Wasser. Um die Stabilität der so erhältlichen wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren zu erhöhen, kann man die Polymerisation zusätzlich in Gegenwart von oberflächenaktiven Mitteln und bei Bedarf auch noch in Gegenwart von wasserlöslichen anorganischen Salzen wie Natriumchlorid oder Kaliumsulfat durchführen.

20

25

Aus der EP-A-0 183 466 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren bekannt, wobei man die wasserlöslichen Monomeren in einer wässrigen Lösung polymerisiert, die ein Salz z.B. Ammoniumsulfat, und ein polymeres Dispergiermittel enthält, z.B. Polyole, Polyethylenglykol und/oder Polypropylen glykol mit einem Molekulargewicht bis zu 600, kationische oder anionische Polyelektrolyte. Mit Ausnahme von Homopolymerisaten aus speziellen kationischen Monomeren können nach diesem Verfahren keine Homopolymerisate von ionischen Monomeren hergestellt werden, vgl. EP-A-0 183 466, Seite 5, Zeilen 2 bis 6. Wie die Beispiele zeigen, kann man jedoch Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure herstellen.

30

35

Aus der US-A-5,605,970 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von hochmolekularen anionischen Polymeren bekannt. Bei diesem Verfahren polymerisiert man eine wässrige Lösung von Acrylsäure unter Zusatz von 2 bis 20 Gew.-% Ammoniumsulfat, Glycerin, Ethylenglykol und eines niedrigmolekularen Terpolymeren aus 66 Mol-% Acrylsäure, 22 Mol-% Natriumacrylat und 12 Mol-% Ethylhexylacrylat in Gegenwart von 3 bis 14 Mol-% Ethylhexylacrylat und einem Polymerisationsinitiator

40

## 2

bei einem pH-Wert unterhalb von 4,5 unter Bildung einer wässrigen Dispersion eines hochmolekularen Terpolymerisates aus Acrylsäure, Natriumacrylat und Ethylhexylacrylat. Das Terpolymerisat wird nach dem Abkühlen isoliert. Bei dem bekannten Verfahren ist es unerlässlich, ein anorganisches Salz und ein hydrophobes Monomer wie Ethylhexylacrylat, einzusetzen. Dadurch werden aber die Eigenschaften der anionischen Polymerisate in unerwünschter Weise verändert.

Außerdem sind wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden bekannt. Sie werden gemäß der Lehre der WO-A-03/046024 durch Polymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden in wässrigem Medium in Gegenwart von polymeren Stabilisatoren wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylimidazol oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid, hergestellt oder durch Polymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden in wässrigen Lösungen erhalten, die hohe Konzentrationen an anorganischen Salzen aufweisen, vgl. die Beispiele in der EP-B-0 984 990.

Aus der WO-A-97/34933 sind wässrige Dispersionen von hochmolekularen nichtionischen oder anionischen Polymeren bekannt, die durch Polymerisation der Monomeren in einer gesättigten wässrigen Salzlösung unter Zusatz eines anionischen, wasserlöslichen Polymerstabilisators hergestellt werden. Bevorzugt eingesetzte Monomere sind Acrylamid und/oder Acrylsäure. Geeignete Polymerstabilisatoren sind beispielsweise anionisch geladene wasserlösliche Polymere mit einer Molmasse von 100 000 bis 5 Millionen. Sie werden in Mengen von beispielsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Dispersion, eingesetzt. Während der Polymerisation muß ein pH-Wert in dem Bereich von 2 bis 5 eingehalten werden.

Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen anionischen Polymeren, die anorganische Salze in gelöster Form enthalten, können beispielsweise nicht als Verdickungsmittel für wässrige Systeme wie Papierstreichmassen, verwendet werden, weil die anorganischen Salze die Viskosität des zu verdickenden Systems stark erniedrigen. Diese Eigenschaft ist als "salt poisonig effect" bekannt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wässrige Dispersionen von wasserlöslichen anionischen Polymeren zur Verfügung zu stellen, bei deren Herstellung keine stabilisierend wirkenden anorganischen Salze eingesetzt werden müssen, so dass die entstehenden Dispersionen praktisch frei von solchen Salzen sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart min-

## 3

destens eines Stabilisators, wenn man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen

- (a) Ppropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylproponat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten oder Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000,

und

- (b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin

als Stabilisator durchführt.

Als anionische Monomere kommen beispielsweise monoethylenisch ungesättigte  $C_3$ - bis  $C_5$ -Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze in Betracht. Zu den bevorzugt eingesetzten anionischen Monomeren gehören Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Acrylamidomethylpropansulfonsäure. Besonders bevorzugt sind wässrige Dispersionen von Polymerisaten auf Basis von Acrylsäure. Die anionischen Monomeren können entweder allein zu Homopolymerisaten oder auch in Mischung untereinander zu Copolymerisaten polymerisiert werden. Beispiele hierfür sind die Homopolymerisate der Acrylsäure oder Copolymerisate der Acrylsäure mit Methacrylsäure und/oder Maleinsäure.

Die Polymerisation der anionischen Monomeren kann jedoch auch in Gegenwart von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren durchführt. Diese Monomeren können nichtionisch sein oder aber eine kationische Ladung tragen. Beispiele für solche Comonomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, Methacrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 2 C-



Atomen, Vinylacetat, Vinylpropionat, Dialkylaminoethyl(meth)acrylate, Dialkylaminopropyl(meth)acrylate, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylimidazol und quaterniertes Vinylimidazol. Basische Monomere wie Dimethylaminoethylacrylat oder Dimethylaminoethylmethacrylat, können sowohl in Form der freien Basen als auch in teilweise oder in vollständig neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Die Comonomeren werden bei der Herstellung der anionischen Polymerisate beispielsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass die entstehenden Polymeren wasserlöslich sind und eine negative Ladung aufweisen. Bezogen auf die bei der Polymerisation insgesamt eingesetzten Monomeren beträgt die Menge an nichtionischen und/oder kationischen Comonomeren z.B. 0 bis 99, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-%.

**Bevorzugte Copolymere sind beispielsweise Copolymerisate aus 25 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 75 bis 10 Gew.-% Acrylamid.**

Die Polymerisation kann zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Vernetzers durchgeführt werden. Man erhält dann Copolymere mit einer höheren Molmasse als beim Polymerisieren der anionischen Monomeren in Abwesenheit eines Vernetzers. Vernetzte Copolymere haben ein hohes Wasseraufnahmevermögen. Sie sind beispielsweise als Verdickungsmittel für wässrige Systeme wie Papierstreichmassen, einsetzbar. Als Vernetzer können alle Verbindungen verwendet werden, die über mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül verfügen. Solche Verbindungen werden beispielsweise bei der Herstellung vernetzter Polyacrylsäuren wie superabsorbierenden Polymeren eingesetzt, vgl. EP-A-0 858 478. Beispiele für Vernetzer sind Triallylamin, Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid, N,N'-

**Divinylethylenharnstoff, vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte zweiwertige Alkohole mit 2 bis 4 C-Atomen wie Ethylenglykoldimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandiol dimethacrylat, Butandiol diacrylat, Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyethylenglykolen mit Molekulargewichten von 300 bis 600, ethoxyllerte Trimethylenpropantriacylate oder ethoxylierte Trimethylenpropantrimethacrylate, 2,2-Bis(hydroxymethyl)butanoltrimethacrylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacrylat und Triallylmethylammoniumchlorid. Falls bei der Herstellung der anionischen Dispersionen Vernetzer eingesetzt werden, so betragen die jeweils verwendeten Mengen an Vernetzer beispielsweise 0,0005 bis 5,0, vorzugsweise 0,001 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation insgesamt eingesetzten Monomeren.**

Bei der Polymerisation verwendet man üblicherweise Initiatoren, die unter den Reaktionsbedingungen Radikale bilden. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Redoxkatalysatoren und Azoverbindungen wie 2,2-Azobis(N,N-dimethylenisobutyramidine)dihydrochlorid, 2,2-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2-

Azobis(2-amidinopropan)dlhydrochlorid). Die Initiatoren werden in den bei der Polymerisation üblichen Mengen eingesetzt. Bevorzugt werden Azostarter als Polymerisations-Initiatoren verwendet. Man kann die Polymerisation jedoch auch mit Hilfe energiereicher Strahlen wie Elektronenstrahlen oder durch Bestrahlen mit UV-Licht initiieren.

5

Die wässrigen Dispersionen der anionischen Polymeren haben eine Polymerkonzentration von beispielsweise 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30 und insbesondere 15 bis 25 Gew.-%. Sie enthalten erfindungsgemäß mindestens zwei unterschiedliche Gruppen der obengenannten Polymeren (a) und (b) zur Stabilisierung der bei der Polymerisation entstehenden anionischen Polymeren. Die Menge an Stabilisatoren (a) und (b) in der wässrigen Dispersion beträgt beispielsweise 4 bis 30, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%. Die wässrigen Dispersionen haben beispielsweise bei einem pH-Wert von 4,5 Viskositäten in dem Bereich von 200 bis 12 000 mPas, vorzugsweise 200 bis 6000 mPas (gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C, Spindel 6, 100 UpM).

10

15

20

Als Stabilisator der Gruppe (a) kommen bevorzugt wasserlösliche Pfropfpolymerisate von Vinylacetat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole und/oder Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure in Betracht. Polyalkylenglykole werden beispielsweise in der WO-A-03/046024, Seite 4, Zeile 37 bis Seite 8, Zeile 9, beschrieben. Auf 100 Gewichtsteile der Pfropfgrundlage pfropft man beispielsweise 10 bis 1000, vorzugsweise 30 bis 300 Gewichtsteile Vinylacetat. Bevorzugt setzt man als Pfropfgrundlage Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht  $M_N$  von 1000 bis 100 000 ein.

25

30

35

40

Bevorzugt in Betracht kommende Stabilisatoren der Gruppe (a) sind außerdem Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten oder Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Solche Verbindungen sind beispielsweise als Dispergiernittel für Zement bekannt. Sie werden hergestellt, indem man zunächst Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an beispielsweise  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkohole mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert und diese Ester dann mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure copolymerisiert. Die üblicherweise eingesetzten Copolymerisate enthalten beispielsweise 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% einpolymerisierte Einheiten von Alkylpolyalkylenglykol(meth)acrylaten und 95 bis 40, vorzugsweise 90 bis 65 Gew.-% einpolymerisierte Einheiten an (Meth)Acrylsäure. Sie haben meistens Molmassen  $M_w$  von 2000 bis 50 000, vorzugsweise 5000 bis 20 000. Diese Copolymerisate können in Form der freien Säuregruppen oder auch in vollständig oder teilweise neutralisierter Form bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen eingesetzt werden. Die Carboxylgruppen der Copolymerisate werden vorzugsweise mit Natronlauge oder Ammoniak neutralisiert.

Weitere geeignete wasserlösliche Polymere (a) sind Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000. Solche wasserlöslichen Polymere werden beispielsweise in der oben zitierten WO-A-03/046024, Seite 4, Zelle 37 bis Seite 8, Zelle 9, beschrieben. Bevorzugte Polyalkylenglykole sind Polyethylenglykol, Polypropylenglykol sowie Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Die Blockcopolymeren können Ethylenoxid und Propylenoxid in beliebigen Mengen und in beliebiger Reihenfolge einpolymerisiert enthalten. Die OH-Endgruppen der Polyalkylenglykole können gegebenenfalls mit einer Methylgruppe verschlossen sein.

Die wasserlöslichen Polymeren der Gruppe (a) werden beispielsweise in Mengen von 2 bis 15, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, bei der Herstellung der Dispersionen eingesetzt.

Als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) verwendet man vorzugsweise hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze. Die Alkylgruppe der Vinylalkylether kann beispielsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Copolymerisate sind erhältlich durch Copolymerisieren von Vinylalkylethern mit Maleinsäureanhydrid und anschließende Hydrolyse der Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen und gegebenenfalls partielle oder vollständige Neutralisation der Carboxylgruppen. Besonders bevorzugte wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) sind hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze.

Weitere geeignete wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) sind wasserlösliche Stärken aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin. Beispiele für kationisch modifizierte Kartoffelstärken sind die Handelsprodukte Amylofax 15 und Perlpond 970. Eine geeignete anionisch modifizierte Kartoffelstärke ist Perfectamyl A 4692. Hier besteht die Modifizierung im Wesentlichen in einer Carboxylierung von Kartoffelstärke. C\*Pur 1906 ist ein Beispiel für eine enzymatisch abgebaute Kartoffelstärke und Maltodextrin C 01915 für eine hydrolytisch abgebaute Kartoffelstärke. Von den genannten Stärken wird vorzugsweise Maltodextrin eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen enthalten die Polymeren der Gruppe (b) beispielsweise in Mengen von 2 bis 15, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%. Das Ver-

## 7

hältnis der wasserlöslichen Polymeren der Gruppe (a) zu Polymeren der Gruppe (b) beträgt in den erfindungsgemäßen Dispersionen beispielsweise 1 : 5 bis 5 : 1 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1 : 2 bis 2 : 1.

5 Die wässrigen Dispersionen der anionischen Polymerisate enthalten vorzugsweise als Stabilisator eine Kombination aus

(a) mindestens einem Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts  $M_N$  von 1000 bis 100 000

10 und

(b) mindestens ein hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze.

15 Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verwendet man folgende Kombination aus wasserlöslichen Polymeren:

(a) Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten oder Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure

20

und

(b) mindestens ein hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze.

25

Weitere Kombinationen von Stabilisatoren zur Herstellung der wässrigen Dispersionen von anionischen Polymerisaten sind beispielsweise Mischungen aus

30

(a) Polypropylenglykolen mit Molekulargewichten  $M_N$  von 1000 bis 50 000 und/oder mit  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppen ein- oder beidseitig endgruppenverschlossenen Polypropylenglykolen eines Molekulargewichts  $M_N$  von 1000 bis 50 000

und

35

(b) Maltodextrin.

40

Gegenstand der Erfindung ist außerdem auch ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässri-

gem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, wobei man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen

- 5 (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylproponat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole,  
Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten oder Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,  
10 Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000,

und

- 15 (b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Malto-  
20 dextrin

als Stabilisator bei pH-Werten in dem Bereich von 1 bis 12, vorzugsweise 2 bis 5 durchführt.

- 25 Man erhält stabile wässrige Dispersionen von anionischen Polymerisaten mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,5 bis 70  $\mu\text{m}$ . Bei pH-Werten unterhalb von 6 haben Dispersionen mit einem Gehalt an anionischen Polymeren von etwa 5 bis 35 Gew.-% eine relativ niedrige Viskosität. Verdünnt man sie aber auf einen Gehalt an anionischen Polymeren von 2 Gew.-%, so steigt die Viskosität der Mischung  
30 stark an. Bemerkenswert ist, dass sich die Viskosität von beispielsweise 2 gew.-%igen wässrigen Lösungen der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen in dem pH-Bereich von 7 bis 13 nur geringfügig ändert. So hat z.B. eine 2 gew.-%ige wässrige Lösung aus einer erfindungsgemäß hergestellten wässrigen Polyacrylsäure-Dispersion folgenden Viskositätsverlauf:

35

- 40 pH 7: 25 000 mPas  
pH 8: 26 500 mPas  
pH 9: 27 000 mPas  
pH 10: 27 000 mPas  
pH 12,3: 28 000 mPas

pH 13 : 27 500 mPas

5 Unvernetzte anionische Polymere lösen sich in Wasser, während die in Gegenwart von Vernetzern hergestellten anionischen Polymeren stark quellen und ebenfalls die Viskosität des wässrigen Medium stark erhöhen. So haben beispielsweise 2 gew.-%ige wässrige Lösungen der anionischen Polymeren bei pH 7 eine Viskosität von 1000 bis 70 000 mPas (gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter, Spindel 6, bei 20°C).

10 Die wässrigen Dispersionen der anionischen Polymeren werden als Verdickungsmittel für wässrige Systeme verwendet, beispielsweise als Zusatz zu Papierstreichmassen, als Verdickungsmittel für Pigmentdruckpasten und als Zusatz zu wässrigen Farben wie Fassadenfarben. Sie werden außerdem in der Kosmetik eingesetzt, z.B. in haarkosmetischen Zubereitungen wie Conditioner oder Haarfestiger oder als Verdicker für Kosmetikformulierungen sowie für die Oberflächenbehandlung von Leder.

15 Die K-Werte der Polymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 – 64 und 71 – 74 (1932) in 5%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C, einer Konzentration von 0,1 Gew.-% und einem pH-Wert von 7 bestimmt.

20 Die Viskosität der Dispersionen wurde jeweils in einem Brookfield-Viskosimeter mit einer Spindel Nr. 4 bei 20 UpM und einer Temperatur von 20°C gemessen. Falls nicht anders angegeben, bedeuten die Angaben in % Gewichtsprozent.

#### Beispiele

25 Die in den Beispielen erfindungsgemäß verwendeten wasserlöslichen Polymeren hatten folgende Zusammensetzung:

30 Stabilisator 1: Ppropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykol des Molekulargewichts  $M_N$  6000, Polymerkonzentration 20%

Stabilisator 2: Hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäure in Form der freien Carboxylgruppen, Polymerkonzentration 35%

35 Stabilisator 3: Copolymerisat aus Methylpolyethylenglykolmethacrylat und Methacrylsäure der Molmasse  $M_N$  1500, Polymerkonzentration 40%

Stabilisator 4: Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht  $M_N$  von 600

40 Stabilisator 5: Polypropylenglykol mit einem Molekulargewichts  $M_N$  von 900

## 10

Stabilisator 6: einseitig mit einer Methylgruppe endgruppenverschlossenes Polypropylen-  
glykol mit einem Molekulargewicht  $M_N$  von 1000

Stabilisator 7: Blockcopolymer aus Polyalkylenglykolen

5

Stabilisator 8: Maltodextrin (C-PUR01910, 100%lg)

Stabilisator 9: einseitig mit einer Methylgruppe endgruppenverschlossenes Polypropylen-  
glykol mit einem Molekulargewicht  $M_N$  von 2000

10

In den Beispielen wurden folgende Polymerisationsinitiatoren verwendet:

Azostarter VA-044: 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidine)dihydrochlorid

Azostarter V-70: 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)

5

Azostarter V-65: 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril)

Beispiel 1

In einem 250 ml fassenden Vierhalskolben, der mit einem Teflonrührer und einer Vor-  
richtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, wurden unter Durchleiten  
von Stickstoff

20

90,0 g Stabilisator 1,

51,4 g Stabilisator 2 und

28,6 g vollständig entsalztes Wasser

25

vorgelegt und mit einer Drehzahl von 300 UpM gerührt. Zu dieser Lösung tropfte man  
innerhalb von 5 bis 10 Minuten 30 g Acrylsäure, erwärmte die Mischung auf 50°C, füg-  
te 0,03 g 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidine)dihydrochlorid (Azostarter VA-  
044) zu und polymerisierte die Mischung 5 Stunden bei 50°C. Das Reaktionsgemisch  
wurde danach mit 0,05 g Azostarter VA-044 versetzt und 1 Stunde bei 60°C nachpoly-  
merisiert. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 33 %. Sie  
hatte einen pH-Wert von 4 und eine Viskosität von 5950 mPas. Das Polymerisat hatte  
einen K-Wert von 120,7. Durch Zugabe von Wasser zu der Dispersion wurde eine  
2%ige wässrige Lösung hergestellt, die bei einem pH-Wert von 7 eine Viskosität von  
2640 mPas hatte.

30

35

Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug  
3 bis 8  $\mu\text{m}$ .

## Beispiel 2

In der im Beispiel 1 angegebenen Vorrichtung wurden

90,0 g Stabilisator 1,

5 51,4 g Stabilisator 2 und

28,6 g vollständig entsalztes Wasser

vorgelegt und unter Durchleiten von Stickstoff mit einer Drehzahl von 300 UpM gerührt.

Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 5 bis 10 Minuten eine Mischung aus 30 g

Acrylsäure und 0,09 g Triallylamin als Vernetzer und erwärmte die Mischung innerhalb

10 von 5 bis 10 Minuten auf eine Temperatur von 40°C. Man gab dann 0,03 g 2,2'-

Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) (Azostarter V-70) zu und polymerisierte die

Mischung 5 Stunden bei einer Temperatur von 40°C. Dann gab man zur Nachpolyme-

risation 0,05 g Azostarter V-70 zu und erhitzte die Dispersion eine Stunde auf eine

Temperatur von 50°C. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von

15 2700 mPas. Sie hatte einen pH-Wert von 4. Durch Zugabe von Wasser zu der wäßri-

gen Dispersion wurde eine 2%ige wässrige Lösung hergestellt. Sie hatte bei pH 7 eine

Viskosität von 39000 mPas.

Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug

20 5 bis 60 µm.

## Beispiel 3

Beispiel 2 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man in der Polymerisationsap-  
paratur

25

12 g Stabilisator 4

51,4 g Stabilisator 2 und

106,6 g vollständig entsalztes Wasser

vorlegte und auf den Einsatz von Triallylamin verzichtete. Man erhielt eine wässrige

30 Emulsion, die bei einem pH-Wert von 4 eine Viskosität von 2240 mPas hatte.

## Beispiel 4

In der im Beispiel 1 angegebenen Apparatur legte man

35 1,5 g Stabilisator 5

16,5 g Stabilisator 4

18,0 g Stabilisator 8 und

104,0 g vollständig entsalztes Wasser

vor, rührte die Mischung fortwährend mit 300 UpM und setzte innerhalb von 5 bis 10

40 Minuten 30 g Acrylsäure kontinuierlich zu. Dann stellte man den pH-Wert des Reakti-



## 12

- 5 onsgemisches durch Zugabe von 30 g 32%iger Salzsäure von 4,5 auf 3 ein und erwärmte die Emulsion auf eine Temperatur von 50°C. Nach Zugabe von 0,03 g Azostarter VA-044 polymerisierte man die Emulsion 5 Stunden bei 50°C, gab danach 0,05 g Azostarter VA-044 zu und polymerisierte noch 1 Stunde bei 50°C nach. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 208 mPas.

## Beispiel 5

- 10 Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man in der Polymerisationsapparatur eine Mischung aus  
45 g Stabilisator 3  
51,4 g Stabilisator 2 und  
73,6 g vollständig entsalztes Wasser  
vorlegte. Man erhielt eine wässrige Emulsion mit einer Viskosität von 3650 mPas.  
15 Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug 3 bis 10 µm.

## Beispiel 6

- 20 In der im Beispiel 1 angegebenen Vorrichtung wurden  
90,0 g Stabilisator 1,  
51,4 g Stabilisator 2 und  
28,6 g vollständig entsalztes Wasser  
vorgelegt und unter Durchleiten von Stickstoff mit einer Drehzahl von 300 UpM gerührt.  
25 Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 5 bis 10 Minuten eine Mischung aus 30 g Acrylsäure und 0,22 g Pentaerythrittrialylether (70%ig) als Vernetzer und erwärmte die Mischung innerhalb von 5 bis 10 Minuten auf eine Temperatur von 40°C. Man gab dann 0,03 g Azostarter V-70 zu und polymerisierte die Mischung 5 Stunden bei einer Temperatur von 40°C. Dann gab man zur Nachpolymerisation 0,05 g Azostarter VA-  
30 044 zu und erhitzte die Dispersion eine Stunde auf eine Temperatur von 50°C. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 2900 mPas. Durch Zugabe von Wasser und Einstellen des pH-Wertes auf 7 wurde eine 2%ige wässrige Lösung hergestellt, die eine Viskosität von 10 000 mPas hatte. Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug 5 bis 70 µm.

35

## Beispiel 7

- 40 In einem 250 ml fassenden Vierhalskolben, der mit einem Teflonrührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, wurden unter Durchleiten von Stickstoff

## 13

90,0 g Stabilisator 1,  
18,0 g Stabilisator 8 und  
62,0 g vollständig entsalztes Wasser

- 5 vorgelegt und mit einer Drehzahl von 200 UpM gerührt. Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 5 bis 10 Minuten 30 g Acrylsäure, erwärmte die Mischung auf 50°C, fügte 0,03 g Azostarter VA-044 zu und polymerisierte die Mischung 5 Stunden bei 50°C. Das Reaktionsgemisch wurde danach mit 0,05 g Azostarter VA-044 versetzt und 1 Stunde bei 60°C nachpolymerisiert. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 33 %. Sie hatte einen pH-Wert von 2 und eine Viskosität von 10500
- 10 mPas. Eine daraus durch Zugabe von Wasser hergestellte 2%ige Lösung hatte bei einem pH-Wert von 7 eine Viskosität von 2000 mPas. Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug 5 bis 40  $\mu\text{m}$ .

## Beispiel 8

15

In der im Beispiel 1 angegebenen Vorrichtung wurden

90,0 g Stabilisator 1,  
51,4 g Stabilisator 2 und  
28,6 g vollständig entsalztes Wasser

- 20 vorgelegt und unter Durchleiten von Stickstoff mit einer Drehzahl von 300 UpM gerührt. Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 5 bis 10 Minuten eine Mischung aus 30 g Acrylsäure und 0,09 g Triallylamin als Vernetzer und erwärmte die Emulsion innerhalb von 5 bis 10 Minuten auf eine Temperatur von 50°C. Man gab dann 0,03 g Azostarter V-65 zu und polymerisierte die Mischung 5 Stunden bei einer Temperatur von 50°C.
- 25 Dann gab man zur Nachpolymerisation 0,05 g Azostarter VA-044 zu und erhitzte die Dispersion eine Stunde auf eine Temperatur von 60°C. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 3700 mPas. Sie hatte einen pH-Wert von 4. Durch Zugabe von Wasser zu der wässrigen Dispersion wurde eine 2%ige wässrige Lösung hergestellt. Sie hatte bei pH 7 eine Viskosität von 29000 mPas. Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug 5 bis 30  $\mu\text{m}$ .
- 30

## Beispiel 9

In der im Beispiel 1 angegebenen Vorrichtung wurden

- 35 90,0 g Stabilisator 1,  
45,7 g Stabilisator 2 und  
34,3 g vollständig entsalztes Wasser

- vorgelegt und unter Durchleiten von Stickstoff mit einer Drehzahl von 300 UpM gerührt. Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 5 bis 10 Minuten eine Mischung aus 30 g
- 40 Acrylsäure und 0,09 g Triallylamin als Vernetzer und erwärmte die Mischung innerhalb

## 14

von 5 bis 10 Minuten auf eine Temperatur von 40°C. Man gab dann 0,03 g Azostarter V-70 zu und polymerisierte die Mischung 5 Stunden bei einer Temperatur von 40°C. Zur Nachpolymerisation setzte man 0,05 g Azostarter VA-044 zu und erhitzte die Dispersion eine Stunde auf eine Temperatur von 50°C. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 2300 mPas. Durch Zugabe von Wasser und Einstellen des pH-Wertes auf 7 wurde eine 2%ige wässrige Lösung hergestellt, die eine Viskosität von 32 000 mPas hatte.

## Beispiel 10

10

In der im Beispiel 1 angegebenen Apparatur legte man

18,0 g Stabilisator 9

18,0 g Stabilisator 8 und

90,0 g vollständig entsalztes Wasser

15

vor, rührte die Mischung fortwährend unter Durchleiten von Stickstoff mit 300 UpM und setzte innerhalb von 5 bis 10 Minuten 30 g Acrylsäure kontinuierlich zu. Dann stellte man den pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Zugabe von 30 g 32%iger Salzsäure von 4,5 auf 3 ein und erwärmte die Emulsion auf eine Temperatur von 50°C. Nach Zugabe von 0,03 g Azostarter VA-044 polymerisierte man die Emulsion 5 Stunden bei 50°C, gab danach 0,05 g Azostarter VA-044 zu und polymerisierte noch 1 Stunde bei 50°C nach. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 320 mPas.

20

## Beispiel 11

25

In der im Beispiel 1 angegebenen Vorrichtung wurden

63,0 g Stabilisator 7

9,0 g Stabilisator 8

400 g Wasser und

45 g Acrylsäure

30

vorgelegt und unter Durchleiten von Stickstoff mit einer Drehzahl von 100 UpM gerührt. Zu dieser Lösung wurden 0,45 g Natriumpersulfat und 14,4 g Wasser zugegeben und 15 Minuten bei 25°C anpolymerisiert. Dann wurden 135 g Acrylsäure und 27 g Stabilisator 8 in 2 Stunden bei 25°C zugefahren. Gleichzeitig wurden 0,18 g Ascorbinsäure in 7 Stunden zugefahren. Anschließend wurde noch eine Stunde nachpolymerisiert. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 800 mPas und einem pH-Wert von 1,5. Durch Zugabe von Wasser und Natronlauge wurde eine 2%ige Dispersion mit einem pH-Wert von 7 hergestellt. Die Viskosität der Dispersion betrug 5000 mPas.

35

Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

### Zusammenfassung

5

Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren erhältlich durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, wobei man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen

10

(a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole,

15

Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten oder Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole mit Molmassen  $M_N$  von 1000 bis 100 000,

20

und

(b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin als Stabilisator durchführt, Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersionen durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart der obengenannten wasserlöslichen Polymeren der Gruppen (a) und (b) sowie die Verwendung der wässrigen Dispersionen als Zusatz zu Papierstreichmassen, als Verdickungsmittel für Pigmentdruckpasten und wässrige Farben, als Verdickungsmittel für Kosmetikformulierungen und für die Oberflächenbehandlung von Leder.

25

30